ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 26 AOUT 1946.

PRÉSIDENCE DE M. Louis BLARINGHEM.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

SPECTROSCOPIE. — *Application à des molécules intéressantes de l'analyse nouvelle des spectres moléculaires. Étude des composés organosodiques.* Note (1) de M. **Henri Deslandres**.

I. Dans ma dernière Note (2), j'ai montré que les composés des atomes les plus lourds, l'uranium et le thorium, sont soumis aux quatre lois simples des spectres moléculaires, vérifiées jusqu'ici sur les composés des atomes plus légers, qui sont les seuls dont le spectre Raman a été jusqu'ici mesuré.

J'avais auparavant annoncé que ces lois s'appliquent à plusieurs isotopes, complexes et combinaisons métalliques, dont les spectres Raman, peu nombreux, ont été publiés pour quelques-uns d'entre eux.

La recherche a été étendue à plus de 700 molécules très différentes par le nombre des atomes et des électrons, et finalement j'ai considéré comme très probable que ces quatre lois sont générales et suivies par la grande majorité des molécules inorganiques et organiques. Mais le nombre total des molécules étudiées par les chimistes est beaucoup plus élevé, et la vérification par le spectre Raman assurément utile, mais non indispensable, au moins dans une première étude. Lorsque la constitution chimique de la molécule est bien déterminée, il est très rare qu'il y ait un désaccord entre les résultats donnés par la formule de constitution seule et les résultats fournis par l'analyse du spectre Raman appuyée sur la formule $\nu = q\, d_1/r's'$ (3).

II. Dans la Note actuelle, j'aborde l'étude des organométalliques, en me bornant aux organosodiques tirés de la Note de Charles Courtot dans le tome V de la *Chimie de Pascal*.

---

(1) Séance du 19 août 1946.

(2) *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 57.

(3) Dans cette formule, ν est la fréquence, d_1 la constante universelle 1062,5, déterminée avec précision, s' le nombre d'électrons activés dans le groupe d'atomes considéré; q et r' sont des nombres entiers.

Le premier composé est le méthylsodium CH_3—Na; les nombres s d'électrons activables par sous-anneaux successifs sont 5, 7, 9 et 1, 7, 9, 11. Les nombres s' communs aux deux parties sont 7 et 9.

Le phénylsodium C_6H_5—Na; les nombres s' des deux parties sont 17, 29, 41 et 1, 7, 9, 11. *A priori*, aucun nombre s' n'est commun aux deux parties; mais, comme on l'a montré pour la molécule ClH, les nombres s' des parties se divisent d'eux-mêmes facilement en parties égales. Un multiple de $d_1/17 \times 7$ ou $d_1/17 \times 9$ pourrait convenir, mais le spectre Raman dans ce cas spécial, serait bien utile (4).

Le composé $C_6H_5-CH_2$.Na; les nombres s' d'électrons activables dans les deux parties sont 27, 19, 41 et 5, 13, 17 et 19. Le nombre s' 17 est commun aux deux parties et la même fréquence leur est assurée.

Le composé C_6H_5—ONa; les nombres s' sont 17, 29, 41 et 5, 13, 17, 19. Le nombre s' 17 leur est aussi commun.

Le composé $(C_6H_5)_3$—CH_2.Na offre 4 fois le nombre s' 17.

Le composé $(C_6H_5)_2$—C.NaH; 4 fois le nombre s' 17, l'atome H isolé étant multiplié par 17.

Le fluorène sodium F—Na; les nombres s' d'électrons activables sont 5, 7, 9 et 1, 7, 9, 11, les nombres 5 et 7 étant communs.

Le composé C_6H_5—C.Cl$<^{CH_3}_{CH_2}$; les nombres s' sont 17, 29, 41 et 2, 5, 5, 5. On a deux nombres s' 17.

Le composé C_6H_5—C(K)$<^{CH_3}_{CH_3}$; les nombres s' sont 17, 19, 41 et 6, 9, 7, 7, avec les nombres communs 29 et 29.

Le composé NaC—CNa est formé de deux parties identiques, chacune avec 19 électrons.

Le cyanure de benzile C_6H_5—CN.CN.Na; les nombres s' d'électrons activables sont 17, 29, 41 et 9, 21, 29 et 31. On a deux parties de 29 électrons.

Le composé

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\underset{\displaystyle |\atop Na}{C}-C-\underset{\displaystyle |\atop Na}{C}<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

formé de deux parties identiques réunies par un atome de carbone.

(4) La Note du 14 décembre 1942 présente les 4 types principaux des atomes et des nombres El d'électrons qui, dans les molécules, assurent l'émission d'une fréquence, à savoir : 1° le type A^2 ou A^n, El^2 ou El^n qui est fréquent; 2° le type $El^n - El^p$, le nombre entier p étant un sous-multiple du nombre entier n; 3° le type $El^1 \times El^2$; 4° $El^1 - El^2$. La lettre A désigne les électrons d'un atome, la lettre El les électrons d'un groupe d'atomes, le nombre El^1 étant différent du nombre El^2.

Le composé $CH_3.CO-CH.Na-OC.H_3C$ formé de deux parties identiques CH_3CO réunis par $CH.Na$ dont les nombres *s'* d'électrons activables sont 3, 5, 7 et 1, 7, 9, 11, avec le nombre 7 qui leur est commun.

L'amarine qui additionne deux atomes alcalins

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH\,NH \\ C_6H_5-CH\quad N \end{array} \!\!>\! C-C_6H_5 \quad (\text{N}-Na,\ \text{C}-Na)$$

On a trois C_6H_5 (17, 29, 41) et $C_3N_2H_3Na_2$ avec 29 électrons qui s'ajoutent aux trois 29 de C_6H_5.

Le composé

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C-N\!-\!Na \\ C_6H_5-C-N \end{array} \!\!>\! C-C_6H_5$$

C_3N_2Na ou $12+10+7=29$. On a 4 fois 29 électrons.

Le composé

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array} \!\!>\! \underset{Na}{C}-\underset{Na}{C} \!<\! \begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array}$$

divisible en deux parties identiques.

Le composé

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array} \!\!>\! C=N-N \!<\! \begin{array}{l} H \\ Na \end{array}$$

$CN_2HNa = 6+14+12$ électrons. On a d'un côté 32 électrons et de l'autre, avec $(C_6H_5)_2$, 34 électrons. Avec 33 électrons de 32^- et 34^+, l'égalité des électrons des deux parties est possible.

Le composé

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array} \!\!>\! \underset{Na}{C}-\underset{Na}{CH_2}$$

On a d'un côté 34 électrons et de l'autre aussi 34, si CNa et CH_2Na ont l'un et l'autre 17 électrons, ce qui est possible.

Le composé $(C_6H_5)_3-CN_2ONa$, avec la seconde partie, peut avoir $6+10+6+7$ électrons ou 29 électrons ainsi que C_6H_5.

L'aniline $C_6H_5NH_2$ échange un atome d'hydrogène avec le sodium et l'on a le composé $C_6H_5NH.Na$; or, $NH.Na$ a $8+9$ ou 17 électrons comme C_6H_5.

Le composé

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array} \!\!>\! C-CH_2-CH_2-C \!<\! \begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array}$$

forme de deux parties identiques.

Les 20 composés précédents sont inférieurs en nombre aux composés cités dans le Mémoire de Courtot; mais ce dernier annonce que plusieurs composés

de son Mémoire n'ont pas été étudiés complètement au point de vue chimique, et que la constitution présentée n'est pas certaine. Aussi, dans la Note actuelle, j'ai présenté surtout les molécules qui ont été obtenues cristallisées. Aucune n'est accompagnée d'un spectre Raman, qui n'est plus considéré comme indispensable, mais qui n'est pas négligeable, car deux bonnes preuves à l'appui des lois présentées valent mieux qu'une seule.

Dans des Notes ultérieures, j'aborderai l'étude des molécules organo-magnésiennes.

MICROBIOLOGIE. — *Sur les propriétés antibiotiques des solutions de pénicilline formolées; leur stabilité. Conséquences.* Note [1] de MM. **Gaston Ramon** et **Rémy Richou**.

Déjà, à propos de nos recherches sur les filtrats de culture de *Penicillium notatum*, nous avons signalé [2] que la plupart des auteurs et les auteurs français en général admettent l'instabilité des solutions de pénicilline et leur grande sensibilité à la chaleur. C'est ainsi, par exemple, que René Martin, Nitti, Sureau et Berrod [3] indiquent, dans leur ouvrage récent, que la conservation de la pénicilline est difficile; ses solutions diluées doivent être gardées à la glacière et employées dans les 24 heures qui suivent leur préparation. D'après ces mêmes auteurs, *la pénicilline en solution est détruite à* 60° *et altérée à une température bien moindre*, et, en conséquence, ils recommandent d'utiliser pour les injections *une seringue bien refroidie*, après sa stérilisation à l'étuve. D'un autre côté, il est unanimement admis que la pénicilline en solution est facilement détruite par la pénicillinase élaborée par des germes banaux qui peuvent accidentellement la souiller; aussi reconnait-on la nécessité de la préserver des contaminations toujours possibles, par des manipulations aseptiques, les antiseptiques étant à proscrire, car ils pourraient, eux aussi, altérer la pénicilline.

Dans des expériences en grande partie calquées sur celles que nous avons effectuées antérieurement en utilisant les filtrats de culture du *Penicillium notatum* [4], nous avons étudié le pouvoir antibiotique des solutions de pénicilline, son comportement à l'égard du formol et de la chaleur et sa stabilité en fonction du temps et dans différentes conditions de conservation.

Pour ces expériences, nous nous sommes servis de solutions dans l'eau physiologique, de pénicillinate de sodium ou de calcium pour usage thérapeutique, renfermant soit 100, soit 1000 unités de pénicilline par centimètre cube.

---

(1) Séance du 19 août 1946.

(2) G. Ramon, R. Richou et Jean Ramon, *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 772.

(3) *La Pénicilline* (Collection de l'Institut Pasteur, 1945).

(4) G. Ramon, R. Richou et Jean Ramon, *loc. cit.*

C'est avec intention que nous avons utilisé des solutions de pénicilline de faible concentration afin que notre expérimentation soit plus rigoureuse, afin aussi que les résultats soient comparables à ceux que nous avons obtenus avec les filtrats de penicillium de faible teneur en pénicilline.

De l'ensemble de nos recherches, dont tous les détails expérimentaux seront donnés ailleurs ([5]), il ressort que les propriétés antibiotiques des solutions de pénicilline sont plus résistantes à l'égard de certains agents physiques ou chimiques qu'on ne l'a admis jusqu'ici, en France notamment.

Le formol à dose convenable (0,03 à 0,1 de la solution commerciale d'aldéhyde formique pour 100 de solution de pénicilline) ne modifie pas sensiblement le pouvoir antibiotique de la pénicilline purifiée en solution. Le pouvoir antibiotique n'est pas atteint davantage lorsque l'on soumet la solution de pénicilline, préalablement formolée, au chauffage à 55° et même à 80°, durant une demi-heure.

Les solutions de pénicilline traitées par le formol seul au taux indiqué ci-dessus, ou par le formol et la chaleur (55° par exemple) simultanément, font preuve d'une stabilité relativement grande dans le temps; elles peuvent être gardées ainsi, sans risque de souillure microbienne, et sans perte notable de leurs propriétés antibiotiques durant près de trois mois (limite de nos observations actuelles) à la chambre froide (+ 2°, + 4°) et pendant un mois à la température ordinaire (15 à 20°).

De ces constatations expérimentales peuvent être tirées diverses conséquences capables de conduire, sous réserve de certaines vérifications cliniques, à des applications d'un intérêt pratique indéniable.

D'une part, la possibilité d'ajouter aux solutions de pénicilline, du formol, et d'adjoindre, dans certains cas, à l'action antiseptique de celui-ci, l'effet synergique de la chaleur ([6]), fournit le moyen d'assurer la stérilité de ces solutions, sans compromettre leur action antibiotique, soit au cours de leur préparation, soit lors de leur emploi; elle permet, en particulier, de les protéger contre les contaminations éventuelles et si redoutées, par des germes élaborateurs de la pénicillinase destructrice des propriétés antibiotiques de la pénicilline; elle donne, en outre, des facilités pour la réalisation technique de nouvelles formules médicamenteuses à base de pénicilline (brute ou purifiée), utilisables principalement dans le traitement local de diverses infections, chez l'homme et chez les animaux domestiques.

([5]) Voir en particulier G. Ramon, R. Richou et Jean Ramon, *Revue d'Immunologie et de Thérapie antimicrobienne*, **10**, 1946 (sous presse).

([6]) Rappelons à nouveau ici que le formol et la chaleur agissant simultanément sont employés depuis trente ans, à l'instigation de l'un de nous, pour la conservation de la pureté bactériologique des sérums thérapeutiques. Voir à cet égard *Comptes rendus*, **220**, 1945, pp. 265 et 635.

D'un autre côté, la durée de conservation, à la chambre froide et à la température ordinaire, des solutions de pénicilline formolées représente des délais suffisants pour leur préparation, leur manutention, leur expédition et enfin leur usage en dehors des hôpitaux et des centres spécialisés.

Ainsi, le domaine de la pénicillinothérapie pourra être étendu encore et sa diffusion accrue.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Maurice Parodi. *Principes de réception sous-marine dirigée.*

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les différences divisées et la formule de Lagrange.* Note de M. **Nikola Obrechkoff**, présentée par M. Paul Montel.

Soit $f(x)$ une fonction de la variable x, définie pour $x > a$ qui admet la dérivée $f^{(n)}(x)$. S'il existe une suite infinie $y_1, y_2, \ldots, y_n, \ldots$, et un nombre entier positif $m(0 \leq m < n)$, tel que $\lim_{\lambda \to \infty} [f(y_\lambda)/y_\lambda^m] = \text{A}$ existe, posons

$$g(f;\, x_0, x_1, \ldots, x_n) = \sum_{i=0}^{n} \frac{f(x_i)}{\text{F}'(x_i)}, \qquad \text{F}(x) = \prod_{i=0}^{n} (x - x_i).$$

Alors, dans le cas où l'intégrale $\int_0^\infty u^{n-m-1} \,|\, f^{(n)}(u+x) \,|\, du$ est convergente pour $x > a$, nous démontrons la formule nouvelle

$$(1)\quad \begin{cases} g(f;\, x_0, x_1, \ldots, x_m) = \text{A} + \dfrac{(-1)^{n-m}}{(n-m-1)!} \displaystyle\int_0^1 dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \ldots \int_0^{t_{m-1}} \varphi(\omega)\, dt_m, \\ \varphi(x) = \displaystyle\int_0^\infty u^{n-m-1} f^{(n)}(u+x)\, du, \quad \omega = x_m t_m + x_{m-1}(t_{m-1} - t_m) + \ldots + x_0(1 - t_1) \end{cases}$$

pour tous les nombres $x_0, x_1, \ldots, x_m$ plus grands que a. En effet, d'après une formule de M. Paul Montel ([1]), on a

$$g(f;\, x_0, x_1, \ldots, x_n) = \int_0^1 dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \ldots \int_0^{t_{n-1}} f^{(n)}(\Omega)\, dt_n,$$

$$\Omega = x_n t_n + x_{n-1}(t_{n-1} - t_n) + \ldots + x_0(1 - t_1).$$

On peut extraire de la suite y_n une suite infinie partielle $z_1, z_2, \ldots, z_n, \ldots$,

---

([1]) *Journ. math.*, **16**, 1937, pp. 219-231.

telle que $z_{n+1}/z_n \to \infty$ pour $n \to \infty$. Posons $x_{m+1} = z_\lambda$, $x_{m+2} = z_{\lambda+1}$, ..., $x_n = z_{\lambda+p}$ et désignons par I_f le produit

$$I_f = (-1)^{p+1} z_\lambda z_{\lambda+1}, \ldots z_{\lambda+p} g(f;\, x_0,\, x_1,\, \ldots,\, x_m,\, x_{m+1},\, \ldots,\, x_n) \qquad (p = n - m - 1).$$

Pour I_f, on a l'expression suivante

$$I_f = \sum_{i=0}^{m} \mathfrak{M}_i + \sum_{s=0}^{p} \mathfrak{N}_s, \qquad \mathfrak{M}_i = (-1)^{p+1} \frac{x_{m-1}, \ldots, x_n}{F'_1(x_i)\Phi_1(x_i)}, \qquad \mathfrak{N}_s = (-1)^{p+1} \frac{x_{m+1}, \ldots, x_n}{F_1(z_{\lambda+s})\Phi'_1(z_{\lambda+s})},$$

$$F_1(x) = \prod_{i=0}^{m} (x - x_i), \qquad \Phi_1(x) = \prod_{s=0}^{p} (x - z_{\lambda+s}).$$

Mais on démontre facilement les égalités suivantes :

$$\lim_{\lambda \to \infty} \mathfrak{M}_i = \frac{f(x_i)}{F'_1(x_i)}, \qquad \lim_{\lambda \to \infty} \mathfrak{N}_0 = -A, \qquad \lim_{\lambda \to \infty} \mathfrak{N}_s = 0, \qquad s > 0.$$

Donc on aura

$$\lim_{\lambda \to \infty} I_f + = \sum_{i=0}^{m} \frac{f(x_i)}{F'_1(x_i)} - A = g(f;\, x_0,\, x_1,\, \ldots,\, x_m) - A.$$

D'autre part, en faisant le changement de variables

$$u_1 = t_{m+1}(x_{m+1} - x_m),\; u_2 = t_{m+2}(x_{m+2} - x_{m+1}),\; \ldots,\; u_{n-m} = t_n(x_n - x_{n-1}),$$

on démontre aisément que le produit

$$I_f = (-1)^{n-m} z_\lambda z_{\lambda+1}, \ldots z_{\lambda+p} \int_0^1 dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \ldots \int_0^{t_{n-1}} f^{(n)}(\Omega)\, dt_n$$

tend vers l'expression

$$(-1)^{n-m} \int_0^1 dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \ldots \int_0^{t_{m-1}} dt_m \int_0^\infty \ldots \int_0^\infty f^{(n)}(\omega)\, du_1,\, du_2,\, \ldots,\, du_{n-m},$$

$$\omega = u_1 + u_2 + \ldots + u_{n-m} + \omega', \quad \omega' = x_m t_m + x_{m-1}(t_{m-1} - t_m) + \ldots + x_0(1 - t_1)$$

en supposant que l'intégrale

$$\psi(x) = \int_0^\infty \int_0^\infty \ldots \int_0^\infty f^{(n)}(u_1 + u_2 + \ldots + u_{n-m} + x)\, du_1,\, du_2,\, \ldots,\, du_{n-m}$$

soit absolument convergente. La convergence absolue de cette intégrale découle de la convergence de l'intégrale $\int_0^\infty u^{n-m-1} |f^{(n)}(u+x)|\, du$, et l'on a

$$\psi(x) = \frac{1}{(n-m-1)!} \int_0^\infty u^{n-m-1} f^{(n)}(u+x)\, du.$$

Ainsi le théorème est démontré.

En posant $x_0 = x_1 = \ldots = x_m = x$ dans (1), on obtient la formule

$$f^{(m)}(x) = m!\,A + \frac{(-1)^{n-m}}{(n-m-1)!} \int_0^\infty u^{n-m-1} f^{(n)}(n + x)\, du.$$

De la formule (1), on déduit immédiatement la formule de Lagrange

$$f(x)=\sum_{i=1}^{m}\frac{f(x_i)\,\Phi(x)}{(x-x_i)\,\Phi'(x_i)}+\mathrm{A}\,\Phi(x)+\mathrm{R}_m,\qquad \Phi(x)=\prod_{i=1}^{m}(x-x_i)$$

$$\mathrm{R}_m=\frac{(-1)^{n-m}\Phi(x)}{(n-m-1)!}\int_0^1 dt_1\int_0^{t_1}dt_2\ldots\int_0^{t_{m-1}}\varphi(\omega')\,dt_m,$$

$$\omega'=x_m t_m+x_{m-1}(t_{m-1}-t_m)+\ldots+x(1-t_1).$$

En particulier, si $x_1=x_2=\ldots=x_m$, on a la formule de Taylor

$$f(x)=\sum_{\nu=0}^{m-1}\frac{(x-x_1)^\nu}{\nu!}f^{(\nu)}(x_1)+\mathrm{A}(x-x_1)^m+\mathrm{R}'_m.$$

$$\mathrm{R}'_m=\frac{(-1)^{n-m}(x-x_1)^m}{\Gamma(m)\Gamma(n-m)}\int_0^1 dt_1\,t_1^{m-1}\int_0^\infty u^{n-m-1}f^{(n)}[u+x_1t_1+x(1-t_1)]\,du.$$

On peut obtenir de la même manière des formules analogues pour les fonctions analytiques et holomorphes dans un angle et leurs dérivées.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la définition des fonctions harmoniques d'ordre infini.* Note de M. PIERRE LELONG, présentée par M. Paul Montel.

Les fonctions harmoniques d'ordre infini ont été introduites par N. Aronszajn [1] comme une extension des fonctions polyharmoniques d'ordre fini; elles constituent une classe de fonctions analytiques dans l'espace R^p des p variables réelles (x_k). Je partirai de la définition suivante qui est formellement moins restrictive que la définition primitive et n'impose qu'une limitation en moyenne de $|\Delta^{(n)}(f, x_k)|$, $\Delta^{(n)}(f, x_k)$ désignant le laplacien itéré d'ordre n de la fonction $f(x_k)$:

DÉFINITION. — *La fonction $f(x_k)$ est dite harmonique d'ordre infini sur l'ensemble ouvert* D *si*

(α) *$f(x_k)$ est indéfiniment dérivable dans* D.

(β) *sur tout compact* $\mathrm{G}\subset\mathrm{D}$, *on a, en posant* $\mu_n(\mathrm{G})=\int_{\mathrm{G}}|\Delta^{(n)}(f, x_k)|\,d\tau$,

$$\lim\left[\frac{\mu_n(\mathrm{G})}{(2n)!}\right]^{\frac{1}{n}}=0.$$

A partir de cette définition, on démontre :

THÉORÈME 1. — *Soit* $\mu'_n(\mathrm{G})=\max.|\Delta^{(n)}(f, x_k)|$ *pour* $(x_k)\in\mathrm{G}$; *la condition* (β) *entraîne*

$$(\beta')\qquad \lim\left[\frac{\mu'_n(\mathrm{G})}{(2n)!}\right]^{\frac{1}{n}}=0,$$

(β') est la condition de définition posée par M. N. Aronszajn.

---

[1] *Acta Mathematica*, 65, 1935, p. 126; *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 17.

Le passage de (β) à (β') utilise un développement auxiliaire obtenu en développant d'abord $f(x_k)$ par la formule de Green dans un domaine D_t à frontière régulière, dépendant d'un paramètre $t(0 \leq t \leq h)$ et tel qu'on ait $G \subset D_0 \subset D_h \subset D$, D_t croissant avec t, puis en intégrant par rapport à t. Le développement auxiliaire obtenu converge uniformément d'après (β) sur tout compact de $\mathcal{C}^p$, espace des x_k complexes, et ses termes sont majorables en module en fonction des $\mu_n(D_h)$. En le dérivant terme à terme, on obtient (β') et plus généralement

$$(\gamma) \qquad \lim \left[\left| \frac{\partial^\alpha \Delta^{(n)}(f, x_k)}{(2n)!} \right| \right]^{\frac{1}{n}} = 0,$$

∂^α étant une dérivée partielle quelconque d'ordre α fini. Appelons *cellule complexe associée* à $D \subset \mathcal{R}^p$ la composante $H(D)$ de l'ensemble $\mathcal{C}^p - \Sigma V_P$ qui contient D, ΣV_P étant la réunion des cônes isotropes de sommet P obtenus quand P parcourt la frontière de D. D'après (β') et (γ), le développement de Green de $f(M)$ converge uniformément sur tout compact de $\mathcal{C}^p$ et représente une fonction holomorphe dans $H(D)$; une fonction harmonique d'ordre infini dans $D \subset \mathcal{R}^p$ est donc holomorphe dans $H(D) \subset \mathcal{C}^p$.

Cellule complexe cerclée. — La cellule $H(D)$ contient un noyau cerclé $S(D)$ défini par l'une des deux propriétés *a* ou *b*, équivalentes :

a. $S(D)$ *est le plus grand domaine de* $\mathcal{C}^p$ *tel que* : 1° $D \subset S(D)$; 2° $S(D) \subset \mathcal{C}^p - \Sigma V_P$, P *parcourant la frontière de* D; 3° $S(D)$ *contient en même temps que le point* $M(x_k = x'_k + ix''_k)$ *les points de la variété* $y'_k = x'_k$, $\Sigma y''^2_k = \Sigma x''^2_k$.

b. $S(D)$ *est obtenu en associant à chaque point* $M \in D \subset \mathcal{R}^p$ *une sphère de l'espace* $\mathcal{R}'^p (\mathcal{C}^p = \mathcal{R}^p \mathcal{R}'^p)$ *de centre origine et de rayon* $\delta(M)$ *égal à la distance de* M *à la frontière de* D.

Dans la cellule cerclée $S(D)$, tout cercle γ^q à q dimensions $(0 \leq q \leq 2p)$ est réductible à un cycle dans D [en particulier une fonction harmonique d'ordre infini uniforme dans D est encore uniforme dans $S(D)$].

La définition donnée dans cette Note permet d'établir (²) :

THÉORÈME 2. — *Si* $f(x)$ *est indéfiniment dérivable dans le domaine* $D \subset \mathcal{R}^p$ *et satisfait dans* D *aux conditions*

$$(-1)^n \Delta^n(f, x_k) \geq 0 \qquad (n = 1, 2, \ldots),$$

$f(x_k)$ *est harmonique d'ordre infini dans* D, *donc est analytique dans* D *et holomorphe dans la cellule* $H(D) \subset \mathcal{C}^p$.

La démonstration établit d'abord qu'on a $\mu_n(G) < k^n(G)$, $k(G)$ fini, pour tout compact $G \subset D$.

Le théorème 2 constitue une extension aux fonctions de p variables d'un résultat obtenu récemment par D. V. Widder (³) pour les fonctions d'une

---

(²) La démonstration sera publiée dans le *Duke Mathematical Journal*, 1946.

(³) *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.*, **26**, 1940, p. 657, et *Trans. Amer. Math. Soc.*, 51, 1942, pp. 387-398.

variable, d'après lequel une fonction $f(x)$ indéfiniment variable pour laquelle $(-1)^n f^{(2n)}(x) \geq 0$ pour $a < x < b$ est nécessairement une fonction entière. On remarquera en effet que dans le cas d'une seule variable, la classe des fonctions harmoniques d'ordre infini coïncide avec la classe des fonctions entières dans $\mathcal{C}^1$.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Les effets thermiques provoqués par le déplacement rapide d'un solide dans un brouillard.* Note ([1]) de M. **Edmond Brun**, présentée par M. Henri Villat.

1. Dans une Note précédente ([2]) ont été rapportées des observations de brouillards dans la soufflerie supersonique de Bellevue. Des mesures de température, effectuées avec M. Plan dans ces brouillards, ont montré que les effets thermiques provoqués par le déplacement relatif du solide et du brouillard diffèrent, quoique assez peu, de ceux que provoque le déplacement d'un solide dans de l'air clair.

2. Le calcul exact des effets thermiques dans le brouillard paraît impossible : au voisinage du solide, l'évolution de la température provoquée par les variations de pression dans l'écoulement potentiel et le frottement visqueux dans la couche limite est trop rapide pour que, d'une part, les gouttelettes d'eau soient à chaque instant à la température de l'air ambiant et que, d'autre part, l'air au voisinage des gouttclettes puisse être considéré comme saturé.

3. Supposons maintenant que les gouttelettes soient assez petites pour que les conditions précédentes soient satisfaites. Supposons, en outre, que la masse d'eau liquide par unité de volume soit assez grande pour que, malgré son échauffement, l'air ne cesse jamais d'être brumeux. Les valeurs des températures locales sur la surface du solide s'obtiendront alors, avec une bonne précision, par des calculs analogues à ceux que l'on effectue pour l'air clair ([3]), en remplaçant toutefois la chaleur spécifique de l'air sec par la chaleur spécifique de l'air maintenu saturé, toujours plus élevée que la première.

La différence entre les deux chaleurs spécifiques est faible aux basses températures (0,28 au lieu de 0,24 pour un brouillard d'eau surfondue à —20°C.). Elle devient importante déjà à 0° (0,40 au lieu de 0,24) et augmente de plus en plus vite avec la température. Puisque l'écart entre une température locale du solide et la température du fluide au loin est, toutes choses égales d'ailleurs, inversement proportionnel à la chaleur spécifique (*loc. cit.*), les effets thermiques du mouvement sont toujours plus faibles dans un brouillard que dans l'air clair. A une température moyenne de 0°, ils seraient réduits dans la proportion de 3 à 5.

([1]) Séance du 12 août 1946.

([2]) Edmond Brun et Max Plan, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 351.

([3]) Edmond Brun, *La Technique moderne*, 1er et 15 janvier, p. 5.

4. Dans la réalité, on peut prévoir que les températures locales seront comprises entre les valeurs que donne le mode de calcul précédent et celle que l'on aurait si l'air était clair. Effectivement, les observations faites dans les veines supersoniques s'interprètent qualitativement bien par les considérations précédentes qui ont leur importance pour l'explication du givrage des avions aux grandes vitesses.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *L'équation de Boltzmann pour les mélanges.* Note (¹) de M. **Michel Kiveliovitch**, présentée par M. Henri Villat.

Considérons un mélange composé de n gaz. Dans une unité de volume à la température T le gaz d'ordre i contient ν_i molécules de masse m_i et sa fonction de distribution est $\nu_i f_i$. Soient X_i, Y_i, Z_i les composantes des forces extérieures par unité de masse qui agissent sur les molécules m_i.

L'équation de Boltzmann pour chacun de ces gaz serait (²)

$$\text{(I)} \qquad \frac{d_i}{dt}(\nu_i f_i) = \sum_{j=1}^{n} \iiiint\!\!\int [f'_i f'_j - f_i f_j]\, \nu_i \nu_j \mathcal{V} b\, db\, d\varepsilon\, dU_j\, dV_j\, dW_j,$$

$$\left(\frac{d_i}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \sum_{xyz} U_i \frac{\partial}{\partial x} + \sum_{xyz} X_i \frac{\partial}{\partial U_i}\right).$$

A l'état stationnaire on doit avoir

$$\sum_{xyz} U_i \frac{\partial(\nu_i f_i)}{\partial x} + \sum_{xyz} X_i \frac{\partial(\nu_i f_i)}{\partial U_i} = 0.$$

On trouve la solution

$$f_i^0 = \left(\frac{k m_i}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-k m_i \Sigma (U_i - u_0)^2},$$

$$2k = \frac{1}{RT}; \qquad \frac{\partial u_0}{\partial x} = \frac{\partial v_0}{\partial y} = \frac{\partial w_0}{\partial z} = \frac{\partial u_0}{\partial y} + \frac{\partial v_0}{\partial x} = \frac{\partial u_0}{\partial z} + \frac{\partial w_0}{\partial x} = \frac{\partial v_0}{\partial z} + \frac{\partial w_0}{\partial y} = 0$$

$$\nu_i = \nu_i^0 e^{-2k m_i \psi_i(x, y, z)}$$

si les forces (X_i, Y_i, Z_i) dérivent d'un potentiel ψ_i et

$$\text{(1)} \qquad p = \frac{1}{2k} \sum_i \nu_i = \frac{\nu}{2k},$$

$$\text{(2)} \qquad \rho = \sum_i m_i \nu_i.$$

Cas non stable. — En utilisant la méthode de résolution de l'équation de Boltzmann pour le cas non stable (³), on trouve en première approximation pour tout le mélange les cinq équations adjointes :

(¹) Séance du 12 août 1946.

(²) Voir Boltzmann, *Leçons sur la théorie des gaz*, **1**, 1902, p. 107.

(³) *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 1273.

a. l'équation de continuité $(d_0 \operatorname{Log}\rho/dt)+\theta=0$ valable pour toutes les approximations;

b. les équations du mouvement d'un fluide parfait

$$P=\rho\frac{d_0 u_0}{dt}-\rho X+\frac{\partial p}{\partial x}=0.$$

et deux analogues en y et z; p et ρ satisfont aux équations (1) et (2) et

$$\sum_i m_i \nu_i X_i=\rho X;$$

c. l'équation de Poisson $p^3\rho^{-5}=$ const.

En deuxième approximation on obtient les trois équations du mouvement d'un fluide visqueux

$$P-\frac{\partial}{\partial x}(\varkappa a_{xx})-\frac{\partial}{\partial y}(\varkappa a_{xy})-\frac{\partial}{\partial z}(\varkappa a_{xz})=0.$$

$\varkappa=\frac{1}{2k}\sum_i A(m_i)\nu_i$ étant l'analogue du coefficient de viscosité et enfin l'équation d'énergie dissipée

$$\frac{p}{\rho}\frac{d_0}{dt}[\operatorname{Log}(p^3\rho^{-5})]=\sum_{xyz}\varkappa(a_{xx}^2+a_{xy}^2)+\frac{5}{4}\mathcal{R}\sum_{xyz}\frac{\partial}{\partial x}\left(\theta\frac{\partial T}{\partial x}\right),\qquad \left(\theta=\frac{1}{2k}\sum_i\frac{B(m_i)\nu_i}{m_i}\right),$$

θ est proportionnelle au coefficient de conductibilité; $A(m_i)$ et $B(m_i)$ fonctions de m_i.

On peut donc remplacer le mélange par un fluide fictif de densité moléculaire $\nu=\Sigma\nu_i$, la pression et la densité définies par les équations (1) et (2) et dont la fonction de distribution à l'état stationnaire est

$$F_0=\nu\sum_i\frac{\nu_i}{\nu}\left(\frac{km_i}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-km_i\Sigma(\mathfrak{v}-u_0)^2}.$$

Pour l'état non stable on applique la méthode d'approximations successives.

Cas particulier. — Les masses moléculaires des gaz composants sont des multiples entiers d'une masse m : $m_i=im$ et la densité moléculaire du gaz d'ordre i est $\nu_i=[e^{-i\alpha}/(ki)^{3/2}]$, où α est déterminé par

$$\nu=\sum_i\nu_i=\sum_i\frac{e^{-i\alpha}}{(ki)^{\frac{3}{2}}};$$

dans ce cas la fonction de distribution devient

$$F=A\nu\sum_i e^{-i\alpha-ikmc^2}=A\nu\frac{e^{-\alpha-kmc^2}}{1-e^{-\alpha-kmc^2}}\qquad (A=\text{const.}),$$

et l'on trouve la statistique de Bose-Einstein.

ACOUSTIQUE. — *Etude de la vitesse des ultrasons dans les fluides au voisinage du point critique*. Note [1] de M. **Jack Noury**, présentée par M. Paul Langevin.

J'ai réalisé un dispositif permettant d'étudier la vitesse de propagation des ultrasons dans les liquides et les gaz comprimés, par la méthode de la diffraction de la lumière par les ondes ultrasonores [2].

Voici les résultats expérimentaux qui ont été obtenus, avec un quartz oscillant de 4^{mm} d'épaisseur dans de l'anhydride carbonique impur.

t (°C).	*p* (atm).	N (kc).	V_m (m/s).	Précision (%).
11	57	763	429	3
13	58,5	–	412	
15	60	–	396	
17	62	–	374	
19	64	–	352	
21	67	–	330	
23	74	733	288	
27	79	732	237	
29	83	–	198	4
30	84	691	180	6
32	89	724,5	198	6

On voit que la vitesse du son décroît notablement à mesure que la pression et la température augmentent.

Pour des raisons dues à la guerre, je n'ai pu utiliser que du gaz carbonique fabriqué dans l'industrie, et dont l'analyse volumétrique a donné la composition suivante : CO_2 95 %, N_2 4,25 %; CO 0,35 %, O_2 0,5 %.

Vu la difficulté de faire des observations lorsque CO_2 est au point critique, on peut comparer l'expérience et la théorie en calculant V au voisinage de ce point.

Par exemple $t = 27°C$. et $p = 79$ atm.

L'application de l'équation de van der Waals donne un coefficient d'élasticité isothermique pour le CO_2 de 33.10^6 C. G. S.

D'où la vitesse dans le gaz carbonique pur, compte tenu du rapport $C/c = 2,20$ obtenu d'après le calcul de J. C. Hubbard et H. Hodge [3] et des données numériques de Amagat,

$$V_1 = 226 \text{ m : s.}$$

Pour le mélange, utilisons la relation indiquée par Wood [4] pour un composé binaire, en considérant toutes les impuretés (CO, N_2, O_2) comme un

(1) Séance du 25 février 1946.

(2) R. Lucas et P. Biquard, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 2132.

(3) *J. of Chemical Physics*, 5, 1937, p. 978.

(4) A. Wood, *Acoustics*, London and Glasgow, 1943.

seul composant

$$V_m = \sqrt{\frac{E_m}{\rho_m}} = \sqrt{\frac{E_1 E_2}{[E_2 x + (1-x) E_1]\left[\frac{x}{\rho_1} + \frac{1-x}{\rho_2}\right]}}$$

[E_1, E_2, ρ_1, ρ_2, x, $(1-x)$ étant respectivement les coefficients d'élasticité adiabatiques, les volumes spécifiques et les titres des deux composants]

$$V_m = 202 \text{ m : s.}$$

L'expérience fournit 237 m : s.

Herget ([5]), utilisant un interféromètre acoustique, a obtenu des résultats dont je n'ai eu connaissance que très récemment; au point critique il trouve

$$V = 150 \text{ m : s.}$$

Ces résultats montrent que la compressibilité adiabatique conserve une valeur finie que prévoit la thermodynamique.

ÉLECTRICITÉ. — *De la force exercée par un champ magnétique sur un élément de courant.* Note ([1]) de M. **Émile Brylinski.**

Un champ d'induction magnétique $\mathcal{B}$ exerce sur un élément de courant électrique $i\,dl$ une force f dont l'expression est

$$f = [\mathcal{B} \wedge i\,dl] = [\mu\mathcal{H} \wedge i\,dl]. \quad (1)$$

Quelle est la perméabilité magnétique μ qui intervient dans cette formule? On raisonne habituellement sur des courants filiformes (de dimensions transversales nulles), de sorte que μ est la perméabilité du milieu ambiant. Mais il n'y a pas, dans la réalité, de courants filiformes, et il semblerait plus naturel de prendre pour μ la perméabilité du conducteur du courant.

Pour trancher la question, envisageons un cas dont la simplicité laissera à la solution toute sa généralité.

Considérons deux conducteurs amagnétiques rectilignes indéfinis, parallèles, à la distance r l'un de l'autre, parcourus par un même courant i, de sorte qu'ils constituent un circuit se fermant à l'infini, et placés dans le vide. Chacun des conducteurs exercera sur l'autre une force dirigée vers cet autre, pour laquelle l'application de l'équation (1) donne immédiatement l'expression

$$f = 2\mu\frac{l}{r}i^2. \quad (2)$$

Si, sous l'effet de cette force, les conducteurs s'écartent de dr, il y aura production d'un travail

$$f\,dr = 2\mu\frac{l}{r}i^2\,dr, \quad (3)$$

([5]) *J. of Chemical Physics*, **8**, 1940, p. 537.

([1]) **Séance du 19 août 1946.**

en même temps qu'une variation d'énergie magnétique $(1/2)d(\mathrm{L}i^2)$, en désignant par L l'inductance propre du circuit.

Afin d'éviter l'intervention d'une énergie étrangère qui nécessiterait l'effet Joule, nous supposerons les conducteurs sans résistance, de sorte que l'on aura

$$\frac{d(\mathrm{L}i)}{dt}=0,$$

et par conséquent

$$i\,d\mathrm{L}=-\mathrm{L}\,di. \tag{4}$$

Comme nous nous trouvons en circuit énergétique clos, la variation totale d'énergie est nulle et nous pouvons écrire

$$2\mu\frac{l}{r}i^2\,dr+\frac{1}{2}d(\mathrm{L}i^2)=0, \tag{5}$$

c'est-à-dire, en tenant compte de (4),

$$2\mu\frac{l}{r}i^2\,dr=\frac{1}{2}i^2\,d\mathrm{L}. \tag{6}$$

Or, on sait que l'inductance propre par unité de longueur d'un tel circuit a pour expression

$$\frac{\mathrm{L}}{l}=\mu_1+4\mu_0\log\frac{r}{a},$$

en désignant par a le rayon des conducteurs, supposés de section circulaire, par μ_1 leur perméabilité magnétique et par μ_0 celle du milieu ambiant, qui est ici le vide. L'équation (6) devient donc

$$2\mu\frac{l}{r}i^2\,dr=\frac{l}{2}i^2\times 4\mu_0\frac{dr}{r}=2\mu_0\frac{l}{r}i^2\,dr, \tag{7}$$

d'où il résulte

$$\mu=\mu_0. \tag{8}$$

Par conséquent, la perméabilité à introduire dans l'équation (1) est bien celle du milieu et non celle du conducteur.

Cette précision est importante car elle permet la définition de l'*ampère* sans passer par l'intermédiaire du système E. M. C. G. S. Par exemple, dans le système mètre, kilogramme (masse), seconde, ampère, où l'on sait [2] que la

---

[2] De la loi de Faraday, il résulte que le *weber*, unité de flux d'induction dans ce système, vaut 10^8 *maxwells*, de même que le volt vaut 10^8 U. E. M. C. G. S. L'unité d'induction vaudra donc un *myriagauss*. De la loi d'Ampère, il résulte de même que l'unité de force magnétomotrice vaut un *décigilbert* et par conséquent l'unité de champ magnétique un *milliœrsted*.

L'unité de perméabilité magnétique vaudra donc $\frac{\text{un myriagauss}}{\text{un milliœrsted}}=10^7\mu_0$. Ce résultat peut être obtenu sans passer par l'intermédiaire des unités.

valeur de la perméabilité magnétique du vide est de 10^{-7}, si l'on prend l et r égales à un mètre et i égal à un ampère, on aura, d'après l'équation (2),

$$f = 2.10^{-7} \text{ newtons} \quad (^3).$$

L'ampère sera donc le courant qui, dans les conditions indiquées ci-dessus, produira sur une longueur d'un mètre d'un des conducteurs une force égale à 2.10^{-7} newton.

ONDES ÉLECTROMAGNÉTIQUES. — *Sur l'influence de la courbure d'un guide d'ondes sur la propagation.* Note de M. **Marc Jouguet.**

Nous avons indiqué antérieurement [1] le principe d'une méthode de perturbation, permettant de déterminer les ondes qui peuvent se propager dans un guide courbé et dont la structure est voisine de celle des diverses ondes du guide rectiligne correspondant. Nous avons appliqué cette méthode à divers cas particuliers, en limitant l'approximation aux termes du premier ordre et nous avons montré qu'à ce degré d'approximation, la vitesse de phase n'était pas affectée par la courbure.

Il en est autrement si l'on pousse l'approximation aux termes du second ordre, ce qui est indispensable pour des courbures relativement fortes. Nous allons indiquer les résultats qu'on obtient dans le cas des ondes $(H_{n,0})$ du guide à section rectangulaire. L'axe Oz du guide sera supposé courbé, dans le plan des zx, suivant un cercle dont le centre O_1 est situé sur Ox et dont le rayon $R = \overline{O_1O}$ sera considéré comme une quantité algébrique. Un point M, situé dans une section droite, dont le centre C a pour abscisse curviligne z, est défini par ses coordonnées z, x et y, les deux dernières étant les coordonnées cartésiennes dans la section droite. Les ondes $(H_{n,0})$ n'ont que trois composantes non nulles : E_y, H_z et H_x. Bornons-nous à donner l'expression de E_y, dont il est facile de déduire celles de H_z et de H_x :

$$E_y = kC\left\{\sin u - \frac{1}{2\alpha^2 R}\left[\alpha k_z^2\left(\frac{a^2}{4} - x^2\right)\cos u + k^2 x \sin u\right]\right.$$
$$\left. + \frac{1}{2\alpha^3 R^2}\left[a_3 x\left(x^2 - \frac{a^2}{4}\right)\cos u + (a_2 x^2 + a_4 x^4)\sin u\right]\right\}.$$

Dans cette formule, a est la largeur du guide.

$$\alpha = \frac{n\pi}{a} \ (n \text{ entier}), \qquad \alpha^2 = k^2 - k_z^2,$$
$$u = \alpha\left(x + \frac{a}{2}\right),$$
$$a_2 = \frac{k^2}{4\alpha}(3k^2 + 2k_z)^2 + \frac{1}{8}\alpha k_z^4 a^2, \qquad a_3 = -\frac{1}{6}k_z^2(4\alpha^2 + 5k^2), \qquad a_4 = -\frac{\alpha}{1}k_z^4.$$

(3) Le *newton* est l'unité de force du système mètre, kilogramme (masse), seconde. Il vaut 10^5 dynes.

(1) *Comptes rendus*, **222**, 1946, pp. 440-442 et 537-538.

On a sous-entendu le facteur de propagation $e^{i[kct-(k_z+\delta k_z)z]}$ et C est une constante d'amplitude.

La perturbation δk_z de la constante de propagation k_z est

$$(1) \qquad \delta k_z = \frac{1}{8\pi^2 n^2 k_z} \frac{a^2}{R^2} \left[\frac{a^2 k^2}{n^2\pi^2}(k^2 + 4k_z^2) - \frac{1}{3} a^2 k_z^2 (3k^2 - 2k_z^2) \right].$$

Les perturbations de la vitesse de phase, de la vitesse de groupe et de la longueur d'onde, comptées sur l'axe du guide, s'en déduisent immédiatement.

La formule (1) n'a pas de sens si $k_z = 0$ (fréquence égale à la fréquence de coupure f_c du guide rectiligne). On a alors, au lieu de (1),

$$\delta k_z = \frac{1}{2R}.$$

Le régime d'oscillation du guide rectiligne où tous les points vibrent en phase avec une amplitude indépendante de z, est remplacé, la fréquence étant f_c, par une onde dont la vitesse de phase est $2n\pi(R/a)c$. A l'approximation du premier ordre, et en sous-entendant le facteur de propagation, les composantes des champs sont

$$E_y = kC\left(1 - \frac{x}{2R}\right)\sin u; \qquad H_x = -\frac{C}{2R}\sin u;$$

$$H_z = iC\left[\left(1 - \frac{x}{2R}\right)\alpha\cos u - \frac{1}{2R}\sin u\right].$$

Ces formules doivent remplacer, au voisinage de la fréquence f_c, celles qui ont été données antérieurement, dans le cas général. Enfin la fréquence de coupure est abaissée et devient

$$f'_c = f_c\left(1 - \frac{a^2}{8n^2\pi^2R^2}\right).$$

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des esters α-cétoniques. Précisions sur le butanone-2 oate d'éthyle.* Note ([1]) de M. **René Rambaud** et M[lle] **Marie-Louise Dondon**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le *butanone-2 oate d'éthyle* $CH_3-CH_2-CO-COOC_2H_5$ a été décrit comme un liquide de point d'ébullition presque confondu avec celui de son isomère $CH_2=CH-CHOH-COOC_2H_5$. Le fait peut paraître anormal puisque les acides correspondant à ces deux esters présentent, entre leurs températures d'ébullition, un écart extrêmement important (de l'ordre de 55°). De plus, les constantes données pour lui diffèrent sensiblement selon les auteurs ([2]), ([3]), ([4]).

La préparation de l'ester cétonique, reprise conformément aux indications de Van der Sleen ([2]) (action du sel d'argent sur l'iodure d'éthyle), nous a

---

([1]) Séance du 5 août 1946.

([2]) Van der Sleen, *Rec. Tr. Chim. P. B.*, 21, 1902, p. 234.

([3]) Aristow et Demjanow, *Ber. d. chem. Ges.*, 20, 1887, p. 698.

([4]) Bouveault et Locquin, *Comptes rendus*, 135, 1902, p. 181.

fourni un produit dont les constantes, voisines de celles déjà signalées, en diffèrent cependant quelque peu :

É$_{20}$: 66° [É$_{16}$: 66-67° (²); É$_{20}$: 75° (³); É$_{760}$: 162° (⁴)]; *d* : 1,020 à 20° [1,0087 à 20° (³)]; n^{D}_{20} = 1,142 R. M. mes. 31,73 pour théor. 31,47.

L'écart entre les points d'ébullition des deux acides isomères cétonique et alcoolique, s'il n'est pas annulé, est donc effectivement très fortement atténué lorsqu'on passe à leurs esters éthyliques : le buténoloate d'éthyle $CH_2{=}CH{-}CHOH{-}COOC_2H_5$ bout, sous 20^{mm}, à 74°, soit seulement 8° plus haut que le butanone-oate correspondant.

Ester-alcool et ester-cétone sont, par ailleurs, très nettement différenciés.

Le premier absorbe le brome naissant ($BrK + BrO_3K$) sans que, cependant, la fixation de l'halogène soit exactement quantitative (on trouve entre 0,91 et 0,93 liaison éthylénique par molécule). Il dégage CH_4 par action sur l'iodure de méthyle-magnésium (Zéréwitinoff : 12,9 % OH pour 13,1 % théor.). Il est inerte vis-à-vis des réactifs habituels du groupement carbonyle alors que son activité vis-à-vis des réactifs courants des alcools est bien connue [5]. Il offre, dans son spectre Raman, une raie intense et unique à 1650 cm^{-1} (Raie C = C) et, à 1742 cm^{-1}, une raie faible attribuable au groupement C = O de sa fonction ester.

Spectre. — 866-876 (mF); 1020 (f); 1290-1307 (F); 1409 (f); 1450-1467 (F); 1650 (TF); 1742 (f); 2885 (f); 2932-2950 (F); 2973-2999 (F); 3023-3052 (mF); 3014 (mF).

Le second réagit immédiatement sur les réactifs usuels des cétones et donne ainsi :

une phényl-hydrazone F 86° (acide acétique);

une para-nitro-phényl-hydrazone F 151° (acide acétique);

une oxime F 56° (déc.), cette dernière ayant été déjà décrite [4] [6], mais n'ayant jusqu'ici jamais été obtenue à partir de l'ester, par voie directe.

Il attaque nettement les réactifs de Grignard, ce qui laisse supposer qu'il peut réagir partiellement sous une forme énolique $CH_3{-}CH{=}CHOH{-}COOC_2H_5$ (Zéréwitinoff : 3,4 % OH pour 13,1 % théor.); il communique d'ailleurs aux solutions diluées de chlorure ferrique une coloration intense.

Cependant, il ne fixe pas le brome; d'autre part, son spectre Raman n'offre aucune raie éthylénique, ce qui corrobore l'absence pratiquement totale d'énol libre, au moins dans les échantillons distillés de fraîche date : une raie intense y est seule observable à 1742 cm^{-1}, due à la conjugaison des deux groupes carbonyles (tous les spectres, jusqu'ici décrits, d'esters α cétoniques présentent une unique raie forte vers 1740 cm^{-1}).

Spectre. — 330 (mF); 862 (mF); 1018 (f); 1047 (f); 1103 (f); 1141 (mF); 1451 1468 (F); 1742 (F); 2890 (mF); 2907 (mF); 2946 (F); 2977-2998 (F).

L'acide $CH_3{-}CH_2{-}CO{-}COOH$ (semicarbazone F 204°, alcool dilué)

---

(5) Rambaud, *Bull. Soc. Chim.*, 5, 1, 1934, pp. 1327, 1337, 1342.

(6) Dieckmann et Groeneveld, *Ber. d. chem. Ges.*, 33, 1900, p. 600.

nécessaire à l'obtention de l'ester provenait de l'action du carbonate de potassium, en solution concentrée et bouillante, sur l'ester-alcool

$$CH_2{=}CH{-}CHOH{-}COOC_2H_5.$$

Cette réaction, partiellement anormale ([7]), d'un rendement moyen de 30 %, est présentée, ainsi qu'on a pu s'en convaincre, par tous les esters-alcools homologues inférieur et supérieur; elle s'observe, en particulier, pour les trois suivants, non encore décrits.

Buténol-3-2 oates de :

				R. M. mes.	R. M. pour
I. propyle ($C_7H_{12}O_3$)...	$É_{15}$ 69°	d_{18} 1,003	n^D_{18} 1,429	mes. 37,01	pour 37,13
N. butyle ($C_8H_{14}O_3$)...	94-95°	d_{15} 0,997	n_{15} 1,439	41,73	41,75
I. butyle ($C_8H_{14}O_3$)...	87-88°	d_{12} 0,997	n_{12} 1,437	41,56	41,75

MINÉRALOGIE. — *Recherches sur l'analyse thermique différentielle des argiles. Signification et spécificité du phénomène de recristallisation.* Note ([1]) de Mlle **Simonne Caillère**, MM. **Stéphane Hénin** et **Lucien Turc**.

On sait que les courbes thermiques des kaolinites présentent un phénomène exothermique qui se manifeste entre 900° et 1000° ([2]). Ce phénomène a été attribué à la recristallisation du minéral en mullite et en tridymite ([3]) ([4]).

Or, dans le cas où ce phénomène est peu accentué, si l'on effectue un examen aux rayons X sur le minéral chauffé juste après le crochet exothermique, le cliché traduit l'existence d'un produit mal cristallisé, mais le caractère cristallin se manifeste nettement avec la même substance chauffée à plus haute température (1200° à 1400°).

Par contre, en répétant ces observations sur un minéral présentant un phénomène exothermique très marqué, on peut constater une meilleure cristallinité dès chauffage à 1000°.

Ainsi le phénomène exothermique apparaît comme la conséquence de l'allure quasi explosive du phénomène de recristallisation. On peut en conclure que toute condition favorisant l'extension de ce phénomène dans la masse doit provoquer un accroissement important du crochet exothermique.

Nous avons constaté que les fixations de Al, de H ou de NH_4 augmentaient généralement ce crochet alors que la fixation d'ions alcalins ou alcalinoterreux diminuait son importance. Avec des traitements analogues les montmorillonites

([7]) Rambaud, *Bull. Soc. Chim.*, 5, 1, 1934, p. 1348.

([1]) Séance du 5 août 1946.

([2]) J. Orcel et S. Caillère, *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 774.

([3]) M. E. Nahmias, *Zeits. Krist.*, 85, 1933, p. 355.

([4]) L. Longchambon, *Communications Congrès technique Industrie Céramique*, 1938, p. 84.

se sont comportées de manière identique et les crochets exothermiques obtenus peuvent être de même amplitude que ceux des kaolinites.

Notons enfin que ce crochet est toujours très faible avec l'illite et avec les palygorskites même traitées par Al ou par H.

L'absence ou la faiblesse de ce phénomène serait due, suivant notre interprétation à la présence, dans le réseau ou autour des grains, d'éléments, autres que la silice et l'alumine, s'opposant à sa propagation rapide.

Il est probable que la difficulté que l'on éprouve à obtenir un résultat constant par ces traitements traduit l'influence de certaines conditions telles que l'état physique du minéral, par exemple la dimension des grains, dont le rôle a déjà été mis en évidence ([5]).

Enfin, quelques essais ont été entrepris sur des gels provenant de la floculation simultanée de la silice et de l'alumine, et si nous avons observé sur ces produits divers phénomènes exothermiques, ceux-ci se situent toujours plus bas que dans les argiles envisagées.

Il est à noter que certains auteurs ont obtenu l'inflexion à 950° sur des gels préparés dans des conditions très spéciales ([6]).

Ces constatations atténuent la spécificité du crochet exothermique en ce sens que cette inflexion sur une courbe thermique n'implique pas nécessairement l'existence de kaolinite, particulièrement s'il s'agit d'une argile H ou NH_4.

La présence d'un phénomène exothermique se manifestant aussi bien au cours du chauffage d'une kaolinite que d'une montmorillonite conduisait à penser qu'il traduisait la formation des mêmes substances. L'examen des diagrammes X de ces deux types d'argiles, chauffées juste au-dessus de la température d'apparition du crochet, montre qu'il en est bien ainsi. Les spectres quoique difficiles à interpréter, ont permis d'établir l'existence probable d'un mélange de corindon et de tridymite. A plus haute température nous avons trouvé comme les autres auteurs que la kaolinite se transforme en mullite et en tridymite.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur les décalages entre variations des températures et quantités de chaleur reçues au sol.* Note ([1]) de M. **Hippolyte Parodi**, présentée par M. Albert Caquot.

L'atmosphère est soumise, en un lieu donné, par l'intermédiaire du sol, à une action thermique pulsatoire, bien que la quantité de chaleur reçue du soleil, aux confins de notre atmosphère, soit à peu près constante (constante

([5]) S. Caillère et S. Hénin, *Comptes rendus*, **209**, 1939, p. 684.

([6]) H. Insley et R. H. Ewell, *Part of Journ. Research Nat. Bureau Standards*, **14**, mai 1935.

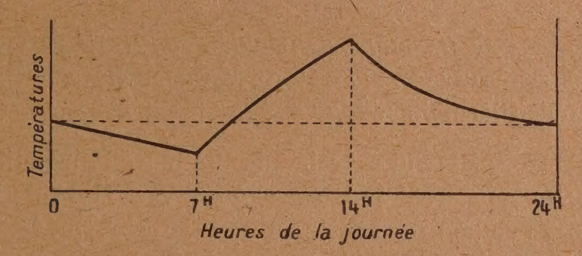
([1]) Séance du 5 août 1946.

solaire = 1,35 kW par mètre carré de surface normale aux rayons). Cette action pulsatoire est doublement périodique du fait du mouvement de rotation de la Terre autour de son axe et autour du Soleil.

L'observation courante montre que les variations de température saisonnière (période : 365 jours) sont décalées d'environ un mois par rapport aux variations de l'intensité actinique : dans nos climats le maximum de température a lieu en juillet, alors que la quantité de chaleur reçue au sol est maximum en juin.

Les variations journalières de température (période : 24 heures) sont décalées, par rapport à l'intensité actinique, de deux heures environ, la quantité de chaleur reçue au sol est maximum en général à midi, tandis que la température de l'air atteint son maximum vers quatorze heures.

Dans les régions sans végétation, où l'atmosphère est presque complètement exempte de vapeur d'eau et d'acide carbonique, le rayonnement solaire traverse l'air sans lui céder aucune quantité sensible d'énergie, et le chauffage de cet air n'est effectué que par son contact avec le sol. Le phénomène de chauffage par le sol seul doit donc apparaître dans toute sa simplicité, dans les plaines de sable du Sahara, et les courbes de variations journalières de la température doivent avoir la même allure que les courbes de chauffage et de refroidissement d'une machine électrique quelconque ou d'un appareil de chauffage à accumulation. Les courbes relevées par l'O. N. M. à Ouallen, dans le Sahara (latitude 24°36′ N, longitude 1°14′ E, altitude 346^m), ont bien la forme théorique prévue comme le montre l'examen de la figure ci-dessous.



Variations journalières de température à Ouallen (Sahara).

La présence de végétation à la surface du sol, de vapeur d'eau et d'acide carbonique dans l'atmosphère, complique les phénomènes et les courbes de température ont une allure presque sinusoïdale au lieu de présenter le décrochement qui caractérise le passage de la période de chauffage à la période de refroidissement. Malgré cette régularisation, les décalages entre maximum de cause et maximum d'effet demeurent les mêmes, aussi bien pour les variations annuelles, que pour les variations journalières de température. Nous sommes donc bien fondés à admettre que, d'une façon générale, les échanges de chaleur entre le Soleil et l'air par l'intermédiaire du sol suivent le même processus que les appareils de chauffage à inertie calorifique, donc à

accumulation. Dans ces conditions, à des actions périodiques doivent correspondre des effets périodiques de mêmes périodes, les décalages angulaires φ entre les courbes représentatives des causes et les courbes représentatives des effets étant tels que l'on ait approximativement

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{K}{L\omega} = K'T,$$

T représentant la durée de la période et L l'inertie.

A deux causes de périodes T_1 et T_2, agissant sur un même système doué d'inertie, doivent correspondre deux effets de mêmes périodes T_1 et T_2 et de décalages respectifs φ_1 et φ_2 tels que l'on ait

$$\frac{\operatorname{tg}\varphi_1}{\operatorname{tg}\varphi_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

Pour les phénomènes de périodes $T_1 = 365$ jours et $T_2 = 1$ jour, le rapport des décalages doit être du même ordre de grandeur que le rapport des périodes. C'est bien ce qu'indique l'expérience, puisque le décalage de 2 heures pour les phénomènes journaliers correspond au douzième de la journée et que la journée est au mois (décalage des phénomènes saisonniers) dans le rapport de 365 à douze

$$\frac{2 \text{ heures}}{1 \text{ mois}} = \frac{1/12 \text{ jour}}{365/12 \text{ jours}} = \frac{1}{365}.$$

GÉNÉTIQUE. — *Modification des épillets dans l'Hybride de Blé* Monococcum *X* vulgare. Note [1] de M. **Kuo-Chun Chin**, présentée par M. Louis Blaringhem.

En 1936, nous avons obtenu 2 grains de Blé par l'hybridation de *Triticum Monococcum* var. *vulgare* avec *Triticum vulgare* var. Hybride de la paix [2].

Ayant poursuivi pendant dix ans la culture de cet hybride de *Monococcum vulgare*, nous avons obtenu des preuves très nettes de la modification des épillets à toutes les générations. Voici l'essentiel de nos observations :

En 1938, ayant obtenu des descendants de (F_1) du type maternel, nous constatons qu'un certain nombre d'épis possèdent 2 rangs de grains en leur milieu, et 1 rang à leur sommet et à leur base. Leur comportement est différent de celui de *Tr. dicoccum* qui a les grains courts et assez pleins; l'hybride a les grains longs et aplatis, ce qui est un caractère du père.

En 1939, les épis issus du type maternel (F_3) sont à la fois plus longs, plus larges et plus épais, semblables aux épis de la plante (F_2) mais plus vigoureux.

---

(1) Séance du 19 août 1946.

(2) *Comptes rendus*, **207**, 1938, p. 1141; **209**, 1939, pp. 240-242.

Les conditions de milieu ont généralement été plus favorables cette année que l'année précédente. Or, nous avons trouvé dans la plupart des épis des 35 souches semées en cette année, de très nombreux épillets à 2 grains. Ces épillets se développent assez pour donner l'apparence des Orges à 4 rangs. De plus nous trouvons des épillets à 3 grains avec tête spatulée. L'engrain (*Tr. Monococcum* var. *vulgare*) ne présente qu'un seul grain par épillet. L'augmentation de fertilité met en évidence la réussite de l'hybridation ; les anomalies trahissent un désordre de l'appareil reproducteur qui n'a pu être fixé et constituent une preuve complémentaire de l'origine hybride de la variété qui les porte.

Les épillets possèdent en général trois fleurs dont la supérieure est souvent stérile, seule la fleur inférieure est fertile. On trouve très rarement 2 grains dans les épillets de *Monococcum* var. *vulgare*. Dans un seul épi de (F_2) nous avons trouvé, chez le type maternel, de nombreux épillets à 2 grains. Le phénomène persiste et s'accentue en (F_3); sur 15 épillets, nous en trouvons 10 à doubles grains. Le phénomène est moins accusé en (F_4, 1940).

En 1941, nous avons trouvé des épillets à 3 grains sur certains épis du type maternel comme nous en avions déjà trouvé chez (F_3). Mais les épis à 3 grains sont peu nombreux, environ 1 % ; ici aussi l'anomalie apparaît généralement vers le milieu ou le sommet de l'épi.

En 1943, dans le type maternel, nous avons retrouvé des épillets à 2 et à 3 grains.

En 1944, nous avons retrouvé des épillets à 2 et à 3 grains sur le type maternel.

En 1946 (10e génération) nous avons retrouvé des épillets à 2 ou 3 grains ; de plus, nous avons vu des grains supplémentaires isolés accrochés sur l'une des faces de l'épi, caractère qui n'a pas été fixé chez les Céréales.

La densité peut varier beaucoup suivant les parties de l'épi ; chez de nombreux hybrides elle est plus grande dans la région terminale, et il en résulte un élargissement qui donne à l'épi une forme spatulée. Cette particularité est très fluctuante, même dans une lignée qui paraît pure sous le rapport de tous les autres caractères, et il est difficile de l'attribuer à un facteur bien défini ; si l'on pense que la densité et la fertilité dépendent elles-mêmes, pour une part tout au moins, des agents physiques du milieu, on comprend qu'il est difficile de suivre le comportement héréditaire des facteurs qui interviennent dans la forme de l'épi. Le caractère spatulé résulte d'une condensation à la partie supérieure de l'épi ; il est partiellement héréditaire, mais la ségrégation de cette demi-race, au sens de Hugo de Vries, varie dans une large mesure, et pour des causes inconnues, suivant la nature des géniteurs associés.

Remarque de M. Blaringhem sur la Note de M. **Kuo-Chun Chin**.

La Note de M. Kuo-Chun Chin fournit des arguments sérieux sur la parenté directe des Blés froments hybrides avec certaines formes de *Triticum* consi-

dérées comme sauvages, en tous cas vivant à l'état spontané, mauvaises herbes dans les Céréales de l'Attique. *Triticum ægilopoïdes* Balansa est une espèce strictement sauvage, de petite taille, à épis très fragiles; combinée par le croisement avec *Triticum Monococcum* var. *vulgare* de la Station Berthelot, le type maternel utilisé par M. Kuo-Chun Chin, cette espèce a donné de suite des descendants très fertiles, avec disjonctions mendéliennes complexes en (F_2), et j'ai annoncé ([3]) dès 1927 qu'il y avait un intérêt pratique à les croiser avec les Blés actuellement cultivés.

La séance est levée à $15^h 30^m$. A. Lx.

([3]) *Comptes rendus*, 184, 1927, pp. 225-227.